

(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号

WO 01/093289

発行日 平成15年8月12日(2003.8.12)

(43)国際公開日 平成13年12月6日(2001.12.6)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

H01G 9/058
9/038H01G 9/00 301A
301D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全20頁)

出願番号 特願2002-500412(P2002-500412)
(21)国際出願番号 PCT/JP00/08575
(22)国際出願日 平成12年12月1日(2000.12.1)
(31)優先権主張番号 特願2000-161653(P2000-161653)
(32)優先日 平成12年5月31日(2000.5.31)
(33)優先権主張国 日本(JP)
特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年12月2日第
26回炭素材料学会年会にて発表

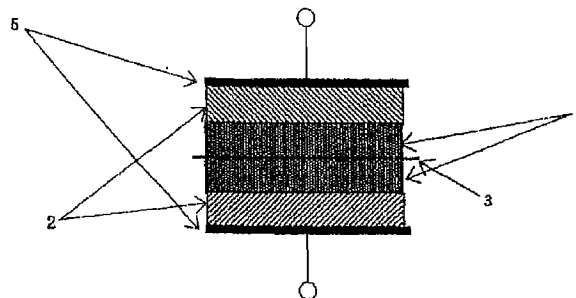
(71)出願人 カネボウ株式会社
東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(72)発明者 阪田 祐作
岡山県岡山市学南町2丁目3番26号
(72)発明者 武藤 明徳
岡山県岡山市津島中町1-2-RF202号
(72)発明者 山田 典正
岡山県倉敷市西富井661
(72)発明者 ウディン エムディ アズハ
岡山県岡山市津島桑の木町1-16-2-
203
(72)発明者 武井 勝
山口県防府市鐘紡町6番6-104号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極材およびキャパシタ

(57)【要約】

電気二重層キャパシタは、パワー密度やサイクル特性では二次電池に比べ大きく優位性が認められているが、ハイブリッドカーや電気自動車等の電源等に応用するためには、より高いエネルギー密度が要求されている。銅または銅の化合物が存在する炭素材はキャパシタ用電極材として優れた特性を発揮し、大きな電気容量を持つキャパシタを実現できることを見出したものである。当該電極材およびキャパシタは、銅または銅の化合物が炭素材100重量部に対して、金属換算で0.8~30重量部存在する場合が特に好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素材に銅または銅の化合物が存在していることを特徴とする電極材。

【請求項2】炭素材が、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の電極材。

【請求項3】炭素材がイオン交換樹脂炭化物またはフェノール樹脂炭化物である請求の範囲第1項および第2項に記載の電極材。

【請求項4】電解液に銅または銅の化合物を加えて電界をかけることにより、炭素材に銅または銅の化合物を存在させることを特徴とする請求の範囲第1～3項に記載の電極材。

【請求項5】請求の範囲第1～4項に記載の電極材を用いた2つの炭素電極、電解液、セパレータを主要な構成要素とするキャパシタ。

【請求項6】電解液の主成分が硫酸であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のキャパシタ。

【発明の詳細な説明】**技術分野**

本発明は、高静電容量、大電流充放電特性に優れる電極材およびキャパシタに関する。

背景技術

近年、メモリーバックアップ電源、補助電源等として活性炭を電極材としたキャパシタの需要が急成長しており、エレクトロニクス分野の発展とともに大きな注目を浴びている。最近ではメモリーバックアップ電源のより一層の小型化に加えて、ソーラーバックアップのエネルギー貯蔵デバイス用途や、車載用として使われるような高容量で、瞬時に大電流の充放電が行えるような高エネルギー密度を有するキャパシタの開発が望まれている。

従来のキャパシタは、電荷貯蔵機構の違いにより2種に大別できる。1つは活性炭電極と電解液の界面に蓄積される電気二重層容量を利用したいわゆる電気二重層キャパシタであり、もう1つは金属酸化物の電極表面におけるレドックス反応により発現する擬似二重層容量を利用したレドックスキャパシタである。

電気二重層キャパシタは、既存の二次電池に比べてパワー密度が高く、充放電サイクルの繰り返しに対する信頼性が高いことから、電気自動車やハイブリッドカーのモーター駆動用電源、もしくはブレーキ時の回生エネルギーデバイスなどのパワー用途での使用が検討されている。その電極材としては、化学的に安定で導電性が高いなどの観点から $1000\sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の大きな比表面積を有する活性炭が広く用いられている。また、電気二重層の厚さが約 1 nm 程度といわれているため、大電流の充放電を行うには一般的に直径 2 nm 以上の細孔を多く有する活性炭が好ましいとされている。

一方最近では、キャパシタの高容量化を図るためにルテニウムやイリジウム等の貴金属酸化物電極を用いたレドックスキャパシタが提案されている。これは、金属酸化物電極への水素イオンの吸脱着により電荷を蓄積するものであり、その電極材として、 d 電子の出入りにより価数が複数変化する金属酸化物や π 共役系導電性高分子などが用いられている。

しかしながら、エネルギー貯蔵や車載用途に用いるには未だ容量や大電流特性

が不足しており、電気二重層キャパシタおよびレドックスキャパシタともに更なる高容量化、高性能化が望まれている。

電気二重層キャパシタは、パワー密度やサイクル特性では二次電池に比べ大きく優位性が認められているが、ハイブリッドカーや電気自動車等の電源等ではより高いエネルギー密度が要求されている。

また、ルテニウムやイリジウム等の貴金属酸化物を用いるレドックスキャパシタは、電気二重層キャパシタに比べエネルギー密度が高い、コンパクトで内部抵抗が低い、発火の危険性がない等の長所があるが、やはり大電流用途での適用を考えた場合、実用上のより高い容量が要求されている。またルテニウムやイリジウムは産出量が少なく非常に高価であるとともに、その製造法、量産性、コスト等で抜本的な検討が必要とされている。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、上記課題を解決するための手段として、下記の発明を完成させたものである。

即ち、本発明の提供する、炭素材に銅または銅の化合物が存在していることを特徴とする電極材により、高容量キャパシタの実現が可能となる。また、本発明では、炭素材が、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。) の範囲に細孔径分布の極大値を有することを特徴とする電極材が特に好ましく用いられる。また、本発明の炭素材としてはイオン交換樹脂炭化物またはフェノール樹脂炭化物が特に好ましい。炭素材に銅または銅の化合物を存在させる方法の一つとしては、電解液に銅または銅の化合物を加えて電界をかける方法をとることもできる。

本発明は、上記の電極材およびこれらの電極材を用いた2つの炭素電極、電解液、セパレータを主要な構成要素とする高容量キャパシタを提供するものであり、特に電解液の主成分が硫酸である場合に極めて優れた特性を発現することができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の電極材として用いられる炭素材は、その構造や化学組成、例えば結晶構造、比表面積、表面官能基量、細孔構造、炭素含有量等について特に限定する

ものではなく、従って炭素材の出発原料についても特に限定するものではないが、樹脂炭化物、ヤシ殻炭、コークス、おがくず炭化物、木炭、竹炭化物、コルク炭化物、綿等の天然繊維炭化物等を好適に用いることができる。樹脂炭化物の出発原料として用いる樹脂についても、特に限定するものではないが、イオン交換樹脂やフェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましく用いられるが、とりわけ、イオン交換樹脂またはフェノール樹脂炭化物を好適に用いることができる。

イオン交換樹脂には陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂があり、陽イオン交換樹脂は母体合成樹脂に酸性水酸基、カルボキシル基、スルホン基などのような酸性基が結合している高分子酸であり、溶液中の遷移金属イオンとイオン交換し、多量の遷移金属イオンを高分散して担持できるため、銅イオンの凝集も少なく均一に分散することが可能で、好適に用いることができる。なかでもアミノリン酸系キレート樹脂が最も好ましい。

また、フェノール樹脂は、製造時の取扱いが容易で炭化収率が高く細孔制御がし易い等の点で好適に用いられ、特に下記の粒状フェノール樹脂が最も好ましい。

即ち、該粒状フェノール樹脂は、特公昭62-30210号公報あるいは特公昭62-30212号公報等に記載されており、フェノール類とアルデヒドとの縮合物を主成分とする粒状樹脂であって、(A) 粒径0.1~150 μm の球状一次粒子及びその二次凝集物を含有し、そして(B) 少なくとも全体の50重量%が目開き150 μm の篩を通過しうる大きさであり、(C) 明細書本文に定義した、メタノール溶解度が50重量%以下のものであって、しかも(D) 液体クロマトグラフィーによる測定値として、遊離フェノール含有量が100 ppm以下であることを特徴とする粒状フェノール樹脂が特に好ましい。

本発明の炭素材は、その構造や化学組成については特に限定するものではないが、特定の細孔径分布を有するものは電解質イオン等の吸脱着が速やかに行われ、かつこれらに対して高い吸着能を示すことができるので特に好ましい。

即ち、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有することを特徴とする炭素材

は、本発明のキャパシタ用電極材として極めて優れている。

また、本発明の炭素材の細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積は特に限定するものではないが、通常、細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の 15% 以上を占め、好ましくは $20 \sim 95\%$ 、より好ましくは $30 \sim 95\%$ を占める。

本発明の電極材およびキャパシタに用いる炭素材は、銅または銅の化合物が存在するが、それは炭素材 100 重量部に対して、金属換算で $0.8 \sim 30$ 重量部存在することが好ましい。なお、金属換算とは、化合物の重量を、その分子量と銅の分子量の比から、銅単体の重量に換算したものである。銅の化合物としては、特に限定するものではないが、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅やそれらの水和物、もしくは他の原子と結合した銅化合物、クラスター状の銅含有金属および金属化合物等がある。また、電解液中では銅イオンの形で存在する場合もある。

本発明の電極材を用いたキャパシタの充放電における銅または銅の化合物の果たす役割については十分に解明されてはいないが、本発明のキャパシタでは、従来の単純な電気二重層による電気エネルギーが蓄積されるだけでなく、銅または銅イオンの電気化学的な酸化還元反応が関与しているものと推測される。

銅または銅の化合物は、熱処理前に含有させてもよいし、熱処理後含有させても良い。

炭素材に銅または銅の化合物を存在させる方法としては、炭素材またはその出発原料に過剰の銅または銅の化合物を添加した後、希塩酸、希硝酸等を用いた酸洗浄を行い、この酸洗浄の程度を調整することにより含有する銅または銅の化合物を所定量とすることも可能であるし、銅または銅の化合物を添加する段階で、あらかじめ金属換算で所定量に調整したものを混合添加することも可能である。混合添加するにおいては、出発原料あるいは炭素材に、固体の銅または銅の化合物を添加し均一混合してもよく、また溶液とした銅または銅の化合物を添加し均一混合してもよい。

出発原料に銅または銅の化合物を含有させた場合、その後熱処理して銅を含む炭素材を得ることができる。また、銅を含まない炭素材を電極としてあらかじめキャパシタを作製した後、電解液に銅または銅化合物を所定量加えて電界をかけ

ることにより、炭素材に銅または銅化合物を存在させることもできる。

本発明のキャパシタは、当該電極材を用いた2つの炭素電極、電解液、セパレータを主要な構成要素とするものである。

また、本発明のキャパシタは、基本的には、図1に示すように、電解液を含んだ電極材1と集電体2とを単位分極性電極とし、この2つの分極性電極と、この間に配置されたセパレータ3で構成される。また、必要とあればこれら構成単位を並列的に又、直列的に積層することができる。

本発明でいうところの電極材は、キャパシタに用いる場合、通常電解液を含んだスラリー状の形態で用いられるが、その他、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂系バインダーやカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の親水性バインダーで成形された形態、もしくは熱硬化樹脂等により板状に成形された形態、またはそれに熱処理を施した形態で用いることが可能であるが、その形態については特に限定するものではない。

水系の電解液としては、通常、硫酸、塩酸等の水溶液が用いられるが、本発明の電解液としては主成分が硫酸である電解液が特に好ましい。しかしながら、その電解質の種類、濃度等は特に限定するものではなく、また、電解液の導電性や粘性、耐電圧等を調整する副成分を含む場合についても、その種類や量について特に限定するものでない。

実施例

(測定法)

炭素、セラミックス等の多孔質材料の細孔の測定法には、通常、種々のガス吸着法や、水銀圧入法があり、細孔の大きさにより最適な測定法が使われている。測定法及び解析法の詳細は後述するが、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ (該細孔直径の分布範囲とする。)が、 $0.7 \sim 50 \text{ nm}$ 程度の範囲の細孔容積については、液体窒素温度における窒素吸着法を用いて解析するのが通例である。

また、電極材の細孔径分布、細孔容積 (V_0 , V_1) の測定は、全自動ガス吸着測定装置BELSORP28 (日本ベル株式会社製) を用いて液体窒素温度における窒素吸着法により行なった。細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の細孔容積は、Doi-Iimore-Healの方法により求めた。この方法は、細孔の形状がシ

リンダー状であると仮定し、脱着等温線を利用して細孔径分布を算出する方法である。

また、炭素材中の銅または銅の化合物の定量には、I C P 発光分析法を用いた。

以下、概略を説明する。

(1) 細孔径分布および細孔容積の測定

シリンダー状の細孔半径は、(1) 式で表される。

$$r_p = t + r_k \quad (1)$$

ここで、 r_p : 細孔半径

r_k : メニスカス部分のコア半径

t : 圧力 p における吸着層の厚み

である。

細孔半径 r_p の 2 倍したものを細孔直径とする。

吸着層の厚みは標準試料の t - プロットより、コア半径は、K e l v i n 式 (2) より求められる。

$$\ln(p/p_0) = -(2\gamma V_L / r_m RT) \cos \theta \quad (2)$$

ここで、 p : 平衡圧

p_0 : 飽和蒸気圧

γ : 液体の表面張力

V_L : 液体のモル体積

r_m : メニスカス半径

R : 気体定数

T : 測定温度

θ : 液体と細孔との接触角

脱着時のメニスカス半径がコア半径に等しいと仮定し、液体窒素温度における窒素の場合、

$$r_k \text{ (nm)} = 0.4078 / \log(p_0/p) \quad (3)$$

となる。

細孔直径 2.0 ~ 50 nm の細孔径分布、細孔容積は、上記の方法で求めた。

(2) 静電容量の測定

実施例で作製したキャパシタの静電容量は次の様にして測定した。30℃、80%の恒温恒湿槽内にて、キャパシタの両極間に0.9Vを印加し、6時間定電圧充電を行い、100 μ Aで定電流放電させ、電圧が0.54Vから0.45Vに降下するのに要した時間から、キャパシタの静電容量を求めた。このキャパシタの静電容量と、一組の分極性電極の重量から、電極材単位重量当たりの静電容量を求めた。

(3) 銅または銅の化合物の含有量の測定

実施例で試作した炭素材の、銅または銅の化合物の含有量の測定は次の様にして測定した。炭素材1.0gを灰化処理し、灰分を酸で完全に加熱溶解させ、一度乾固させた後、硝酸1mlと純水を用いて再び加熱溶解し、この溶解液を50ml定容し、試料溶液とした。これを、ICP発光分析装置SPS1500VR型(SII製)を用いて、検量線法により、銅イオン濃度の測定から、金属換算の銅含有量の定量を行った。

以下、実施例をもとに本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

炭素原料としてイオン交換樹脂を用い、Cu²⁺を吸着させて調製した炭素材を試作した。すなわち、イオン交換樹脂にはアミノリン酸キレート樹脂(住友化学製:C467)を用い、カラム流通接触法により、0.5Mの塩化第二銅水溶液をイオン交換容量の3倍量通液してCu²⁺をこの樹脂に吸着させた。

これを水洗し、110℃で12時間乾燥後、電気炉にてN₂雰囲気室温から5℃/分で800℃まで昇温し、該温度で3時間保持することにより炭化処理した。さらに、この炭化物を、5Mの塩酸で還流処理して銅を溶出させた後、イオン交換水中で煮沸し塩酸および銅イオンを炭化物中から除去した。

この酸処理の程度を変えることにより、イオン交換樹脂炭化物100重量部に対してCu含有量が金属換算で0.0018重量部(炭素材1)、0.09重量部(炭素材2)、0.79重量部(炭素材3)、1.4重量部(炭素材4)、18重量部(炭素材5)、27重量部(炭素材6)および34重量部(炭素材7)

である炭素材 7 種を得た。

〔実施例 2〕

実施例 1 で作製した炭素材を、電極材として炭素電極に用いたキャパシタ 7 種を作製した。図 2 は、試作したキャパシタの断面の構造を示す。

実施例 1 の炭素材と、電解液として用いる 30 wt % の硫酸水溶液とを混合し、真空中で含浸を行いスラリー状の電解液を含んだ電極材 1 を作製した。

集電体 2 として厚さ 1 mm、外径 18 mm の円盤状の白金板を用い、この集電体 2 に、スペーサー 4 として用いる厚さ 0.5 mm、内径 3 mm、外径 18 mm の円盤状のシリコンゴムを圧着し、白金板とシリコンゴムで形成された深さ 0.5 mm、内径 3 mm の孔内に、硫酸を含浸したスラリー状の電極材 1 を充填し、これを分極性電極とした。それぞれの電極材 1 についてこの分極性電極を 2 個づつ準備し、その 2 個の間に厚さ 25 μ m、外径 18 mm の円盤状のポリプロピレン製セパレータ 3 を挟んで、この 2 つを対向させた。次に、端子取り出しのためのステンレス製の端子板 5 を両側から集電体 3 に圧着する。さらに固定のためステンレス製の端子板 5 の上側から 10 kg の加重をかける。

こうして得たキャパシタ 7 種について、100 サイクル充放電を繰り返して静電容量を測定した。また、比較例に、Cu を担持していない炭素材として、市販品 8（鐘紡製：ABK11-02）、市販品 9（鐘紡製：BGF15-1）についても同様にキャパシタを作製し、測定を行った。それらの結果を図 3 に示す。また、100 サイクル目の静電容量と Cu 含有量との関係を図 4 に示す。

図 3 および図 4 より、Cu の含有量によって静電容量に大きな差が見られることが分かる。特に、Cu 含有量 1.4 %、18 %、26 % の炭素材 4、5、6 を用いたキャパシタについては、Cu を担持していない市販品 8、9 と比較して 2 倍以上と飛躍的に静電容量が向上しており、なかでも炭素材 4 を用いたキャパシタは 100 サイクル充放電を繰り返しても安定して高静電容量を示した。

従ってこれらの炭素材 4、5、6 は、高静電容量を得るのに適した電極材であり、これらを用いたキャパシタは、高静電容量を示す極めて優れたものである。

Cu 含有量 0.0018 %、0.09 %、0.79 %、34 % の炭素材 1、2、3、7 を用いたキャパシタについては、Cu を担持していない市販品 8、9 と

比較して、同レベルの静電容量となり、大きな静電容量の向上は示さなかった。

〔実施例 3〕

実施例 1 の炭素材 1 ～ 7 について、細孔径分布、細孔容積を測定した。それらの結果を表 1 に示す。ここで、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。) の細孔容積を V_1 とし、細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の全メソポア細孔容積を V_0 とする。また、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。) の細孔容積 (V_1) の細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の細孔容積 (V_0) に対する比を、以下 V_1 / V_0 (%) で表す。

表 1

試料	Cu含有量 (重量部)	細孔径分布の 極大値における細孔直 径 (nm)	細孔直径 $X \pm 1.0 \text{ nm}$ の細孔容積 V_1 (cm^3/g)	細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の 全メソポア容積 V_0 (cm^3/g)	V_1 / V_0 (%)
炭素材 1	0.0018	3.8	0.039	0.146	26.7
2	0.09	3.8	0.071	0.153	46.4
3	0.79	3.9	0.067	0.124	54.0
4	1.4	3.6	0.035	0.074	47.3
5	18	3.6	0.101	0.209	48.3
6	26	3.6	0.048	0.097	49.5
7	34	4.1	0.031	0.071	43.7

X : 細孔直径 $3.0 \leq X < 10$

V_1 : 細孔直径 $X \pm 1.0 \text{ nm}$ の細孔容積

V_0 : 細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の全メソポア容積

表 1 より、炭素材 1 ～ 7 は、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。) に細孔径分布の極大値を有しており、本発明の範囲であることが分かる。また、該範囲の細孔容積も、細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の 15 % 以上を占めていることが分かる。

〔実施例 4〕

炭素原料としてフェノール樹脂を用い、 Cu^{2+} を吸着させて調製した炭素材を試作した。フェノール樹脂には、平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ の粒状フェノール樹脂 (

鐘紡株式会社製：ベルパールR800)を用い、Cu金属換算で所定の添加量となる様に濃度を調整した0.5M塩化銅水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中、110℃で24時間乾燥させた。

乾燥させた試料を、電気炉にて窒素ガス雰囲気中で5℃/分の昇温速度で800℃まで昇温し、該温度で3時間保持することにより熱処理した。さらに、この炭化物を、5Mの塩酸で還流処理して銅を溶出させた後、イオン交換水中で煮沸し塩酸および銅イオンを炭化物中から除去した。この酸処理の程度を変えることにより、フェノール樹脂炭化物100重量部に対してCu含有量が金属換算で0.050重量部(炭素材10)、1.5重量部(炭素材11)、12.3重量部(炭素材12)、40重量部(炭素材13)である炭素材を試作した。

[実施例5]

実施例4で作製した炭素材を、電極材として炭素電極に用いたキャパシタを、実施例2と同様にして作製し、実施例2および実施例3と同様に、静電容量および細孔径分布・細孔容積の測定を行った。静電容量の測定結果を図5に、細孔径分布、細孔容積の測定結果を表2に示す。

表2

試料	Cu含有量 (重量部)	細孔径分布の極大値 における細孔直径 (nm)	細孔直径 $X \pm 1.0$ nm の細孔容積 V_i (cm^3/g)	細孔直径2.0~50nm の全メソポア容積 V_g (cm^3/g)	V_i / V_g (%)
炭素材10	0.050	3.9	0.045	0.213	21.1
11	1.5	3.8	0.022	0.099	22.2
12	12.3	3.8	0.015	0.087	17.2
13	40	4.2	0.020	0.123	16.3

X : 細孔直径 $3.0 \leq X < 10$

V_i : 細孔直径 $X \pm 1.0$ nmの細孔容積

V_g : 細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積

図5より、Cu含有量1.5、12.3重量部の炭素材11、12を用いたキャパシタは、Cuを担持していない市販品8、9と比較して大きく静電容量が向上した。Cu含有量0.050重量部、40重量部の炭素材10、13を用いた

キャパシタについては、あまり静電容量の向上は見られなかった。

また表2より、炭素材10～13は、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)に細孔径分布の極大値を有しており、本発明の範囲であることが分かる。また、該範囲の細孔容積も、細孔直径2.0～50 nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占めていることが分かる。

従って、フェノール樹脂を用いた炭素材についても、イオン交換樹脂の場合と同様の結果を示し、特に炭素材11、12は、高静電容量を得るのに適した電極材であり、これを用いたキャパシタは、高静電容量を示す極めて優れたものである。

産業上の利用可能性

本発明の電極材およびキャパシタは、炭素材に銅または銅の化合物が存在することにより、従来に比較して2倍以上の高静電容量となり、100サイクル以上の充放電においても高静電容量が極めて安定に再現される。

また、炭素材が、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有する場合には、瞬時に大電流の充放電が行えるような高エネルギー密度を実現することができる。これらのことから、本発明の電極材およびキャパシタは、従来の電気二重層キャパシタの用途に加えて、ソーラーバックアップのエネルギー貯蔵デバイス、車載用電源等の用途などで、特に好適に利用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

図1は、キャパシタの構成を示す一例の図である。1は電解液を含んだ電極材、2は集電体、3はセパレータ、5は端子板を表す。

図2は、本発明のCuを担持したスラリー状電極材を用いたキャパシタの構成を示す一例の図である。1は電解液を含んだ電極材、2は集電体、3はセパレータ、4はスペーサー、5は端子板を表す。

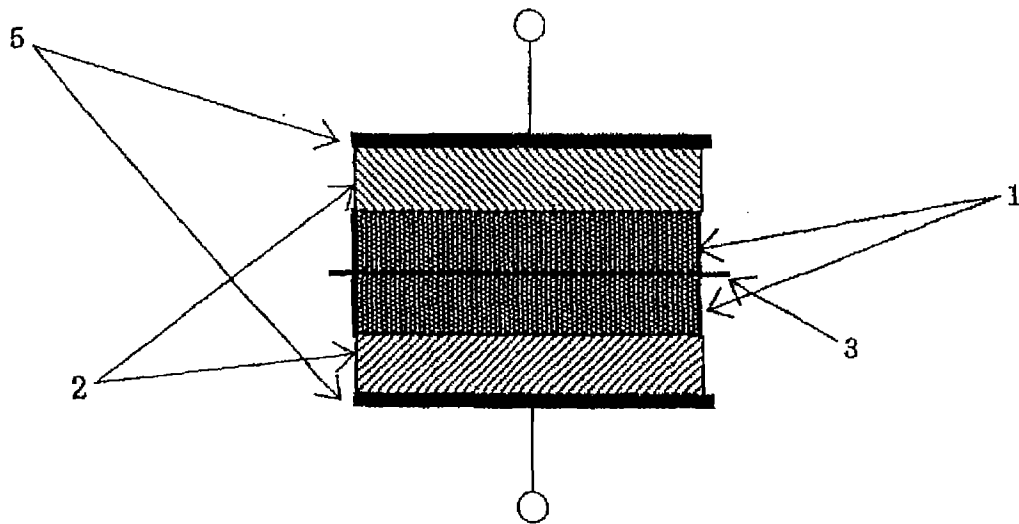
図3は、本発明における炭素材1から7を用いたキャパシタの静電容量とサイクル特性を示すグラフ図である。

図4は、本発明における炭素材1から7を用いたキャパシタの静電容量と銅含

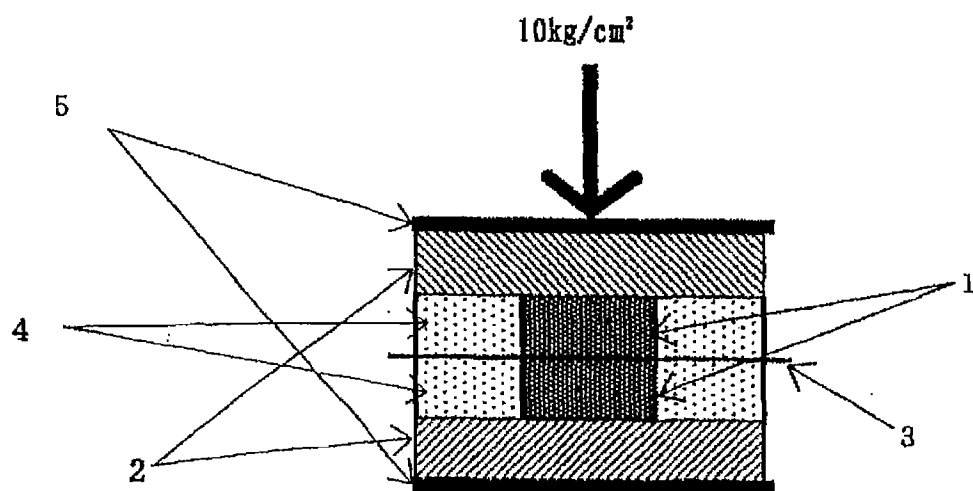
有量の関係を示すグラフ図である。

図5は、本発明における炭素材10から13を用いたキャパシタの静電容量とサイクル特性を示すグラフ図である。

【図1】
第1図

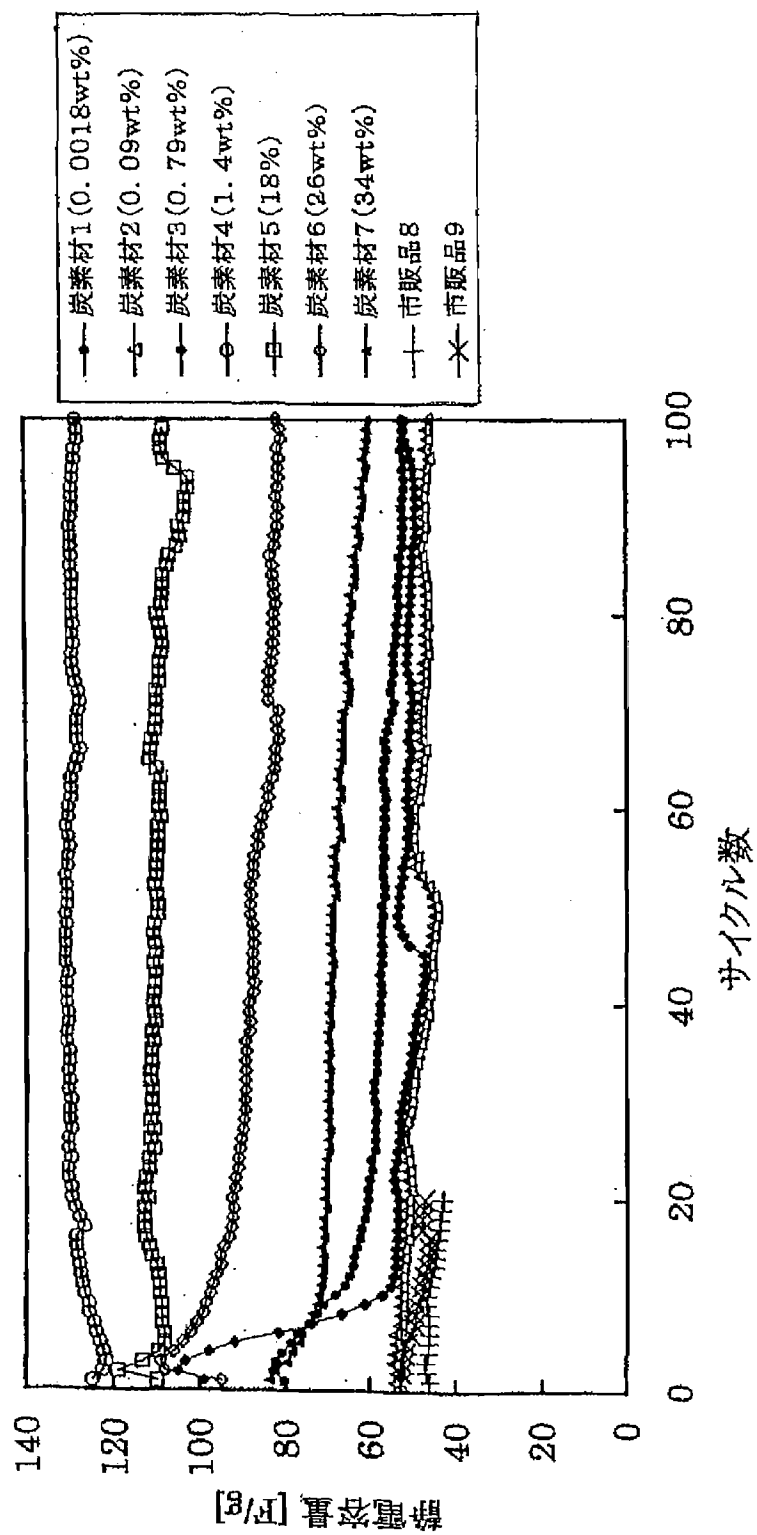


【図2】
第2図



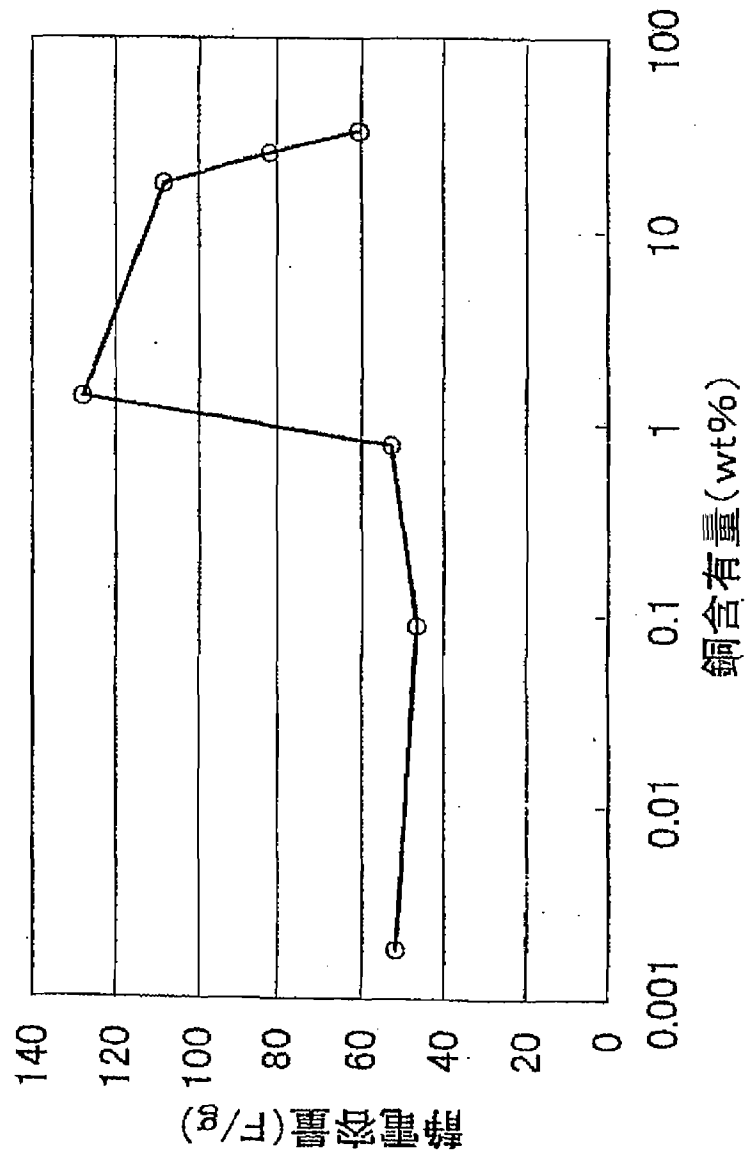
【図3】

第3図



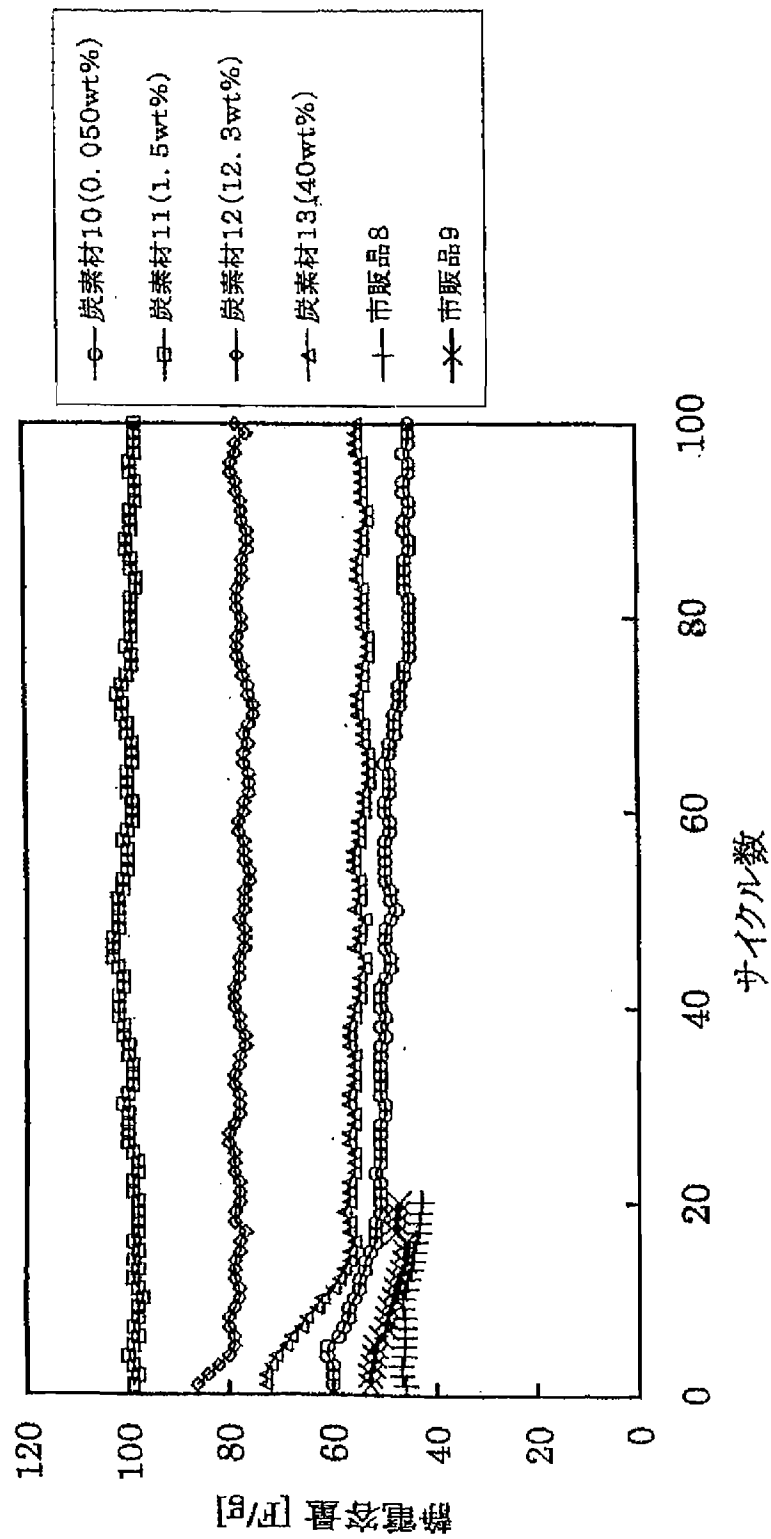
【図4】

第4図



【図5】

第5図



【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO0/08575
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ H01G9/058		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ H01G9/058		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年		
日本国公開実用新案公報 1971-2000年		
日本国特許実用新案公報 1994-2000年		
日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 10-172870, A (大阪瓦斯株式会社), 26.6月.1998 (26.06.98), 特許請求の範囲, 「0010」-「0011」 (ファミリーなし)	1, 2, 5 3, 4, 6
X Y	J P, 10-507881, A (アクチオネルノイ・オブチェストヴ オ・ザクリトゴ・ディバ), 28.7月.1998 (28.07.98), 特許請求の範囲 & WO 97 007 518, A1	1 2-6
X Y	J P, 10-106900, A (トヨタ自動車株式会社), 24.4月. 1998 (24.04.98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 2-6
<input checked="" type="checkbox"/> C 類の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
「L」 優先権主張に拠る発明を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献		
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの		
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの		
「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	27.02.01	国際調査報告の発送日 13.03.01
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	5 R 9375
日本国特許庁 (ISA/J P)	桑原 清	
郵便番号 100-8915	電話番号 03-3581-1101 内線 3520	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

国際調査報告		国際出版番号 PCT/JPO0/08575
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 3-280415, A (いすゞ自動車株式会社), 11.12月. 1991 (11.12.91), 第2頁右下欄第3行-第3頁右上欄第 10行 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6
X Y	J P, 4-294515, A (松下電器産業株式会社), 19.10月. 1992 (19.10.92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6
Y	J P, 61-102023, A (松下電器産業株式会社), 20.5月. 1986 (20.05.86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 3
Y	J P, 7-161588, A (日清紡績株式会社), 23.6月. 199 5 (23.06.95), 特許請求の範囲, 「0031」-「0032」& E P, 660345, A1	2, 3
Y	J P, 2000-502209, A (アルファ インタナショナル リミテッド), 22.2月. 2000 (22.02.00), 特許請求の範 囲& WO97020333, A1	2
Y	J P, 9-213589, A (武田薬品工業株式会社), 15.8月. 1 997 (15.08.97), 特許請求の範囲, 「0007」 (ファミリー なし)	3
Y	J P, 6-161246, A (松下電器産業株式会社), 31.5月. 1 994 (31.05.94), 特許請求の範囲, 「0010」 (ファミリー なし)	4

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 小島 健治

山口県防府市鐘紡町5番2-8号

(72)発明者 茨木 敏

山口県防府市鐘紡町6番7-402号

(72)発明者 丸茂 千郷

山口県防府市鐘紡町6番8-405号

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。